

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-030168  
 (43)Date of publication of application : 03.02.1998

(51)Int.CI. C23C 14/22  
 C23C 14/28

(21)Application number : 08-185695 (71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP

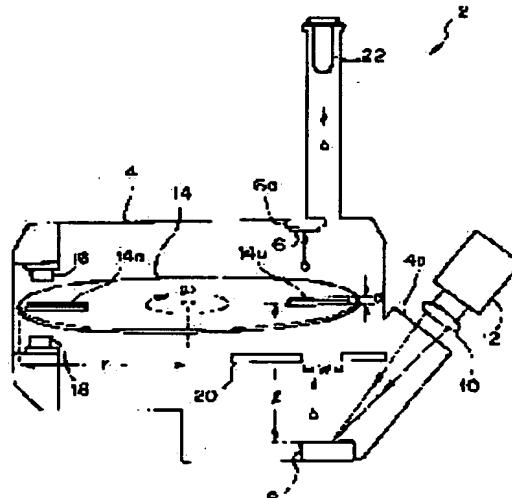
(22)Date of filing : 16.07.1996 (72)Inventor : HISAYOSHI KANJI SUGIHARA TADASHI

## (54) METHOD FOR COATING FORMATION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To increase the purity of coating constituting elements to a target or the like in the process of coating formation and furthermore to stabilize the quality of the coating.

**SOLUTION:** An energy beam is applied to a scattering particle generating source (e.g. a target 8) arranged at a prescribed interval with the body 6 to be formed, then, among the scattering particles, the particles having scattering velocity within a prescribed range are selectively passed through to the side of the body 6 to be formed, and after that, coating is formed. The prescribed range of the scattering velocity in which the particles can selectively be passed through is set by laying stress on the scattering velocity of the element to be coating-formed on the body 6 to be formed. This coating forming method is suitable for a laser abrasion method (shown in fig.) in which the difference in the distribution per element is easy to appear more clearly than the cases of a vacuum depositing method and a sputtering method. Above all, the use of excimer laser light is preferable from the viewpoints that the bonds in the material of the target 8 can be cut off and the distribution in the velocity of the elements are made clearer.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of abandonment]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-30168

(43)公開日 平成10年(1998)2月3日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 23 C 14/22  
14/28

識別記号

府内整理番号

F I  
C 23 C 14/22  
14/28

技術表示箇所

Z

## 審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全5頁)

(21)出願番号

特願平8-185695

(22)出願日

平成8年(1996)7月16日

(71)出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72)発明者 久芳 完治

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱  
マテリアル株式会社総合研究所内

(72)発明者 杉原 忠

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱  
マテリアル株式会社総合研究所内

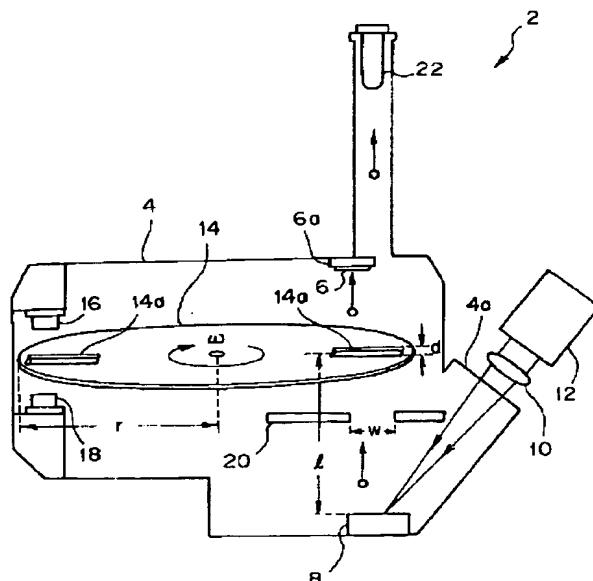
(74)代理人 弁理士 佐藤 隆久

## (54)【発明の名称】 成膜方法

## (57)【要約】

【課題】 成膜中にターゲット等に対し膜構成元素を高純度化し、また膜質の安定化を図る。

【解決手段】 被着体6と所定の距離において配置した飛散粒子発生源（例えば、ターゲット8）に対しエネルギービームを印加し、その飛散粒子のうち、所定範囲内の飛散速度を有する粒子を被着体6側に選択的に通過させた後、成膜する。この粒子が選択的に通過できる飛散速度の所定範囲は、被着体6に成膜したい元素の飛散速度を中心に設定される。この成膜法は、真空蒸着法やスパッタ法にくらべ、元素ごとに分布の相違がより明確に現れ易いレーザアブレーション法（図示）に好適である。なかでも、エキシマレーザ光を用いると、単原子ごとにターゲット8材の結合を切り離すことができ、元素の速度分布がより明確となる点で好ましい。



**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** 被着体と所定の距離をおいて配置した飛散粒子発生源に対し、エネルギー一ビームを印加する工程と、前記飛散粒子発生源から飛散する粒子のうち、所定範囲内の飛散速度を有する粒子を、前記被着体側に選択的に通過させる速度選択工程と、前記速度選択工程を経た粒子を、被着体に付着させる成膜工程とを有し、前記速度選択工程では、粒子が選択的に通過できる前記飛散速度の所定範囲を、前記成膜工程で成膜したい元素の飛散速度を中心に設定する成膜方法。

**【請求項2】** 前記エネルギー一ビームの印加は、前記飛散粒子発生源に対しレーザ光を照射することにより行う請求項1に記載の成膜方法。

**【請求項3】** 前記レーザ光は、エキシマレーザ光である請求項2に記載の成膜方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【発明の属する技術分野】** 本発明は、形成膜の純度をソース（例えば、ターゲット等）に比べ向上させることができるレーザアブレーションなどの物理的成膜方法に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】** いわゆるレーザアブレーション法は、集光により高エネルギー密度化された波長の短いレーザ光をターゲットに当てて、その構成材の結合を非熱的に切り、プラズマとなった粒子を基板側に向けて飛ばす物理的成膜方法の一種である。その他の代表的な物理的成膜方法としては、るつぼ内のインゴットを電子ビームで加熱して成膜粒子を熱的に飛ばす真空蒸着法や、イオンビームでターゲットを叩き成膜粒子を飛ばすスパッタ法などがある。

**【0003】** これらの成膜法に使用されるターゲットなどのソース（本発明では、「飛散粒子発生源」ともいう）の純度は、各種の化学的或いは電気化学的方法によって予め高めてある。

**【0004】**

**【発明が解決しようとする課題】** これら従来の物理的成膜法では、形成膜の純度がソースの純度より低下する場合が殆どであり、非常によく管理された装置及びソースを用い、純度低下が少ない成膜法を用いても、ソースに近い純度の形成膜を得ればよいようであった。しかるに、成膜中に純度を向上できれば、単に高品位な形成膜が得られるだけでなく、仮にチャンバ内の膜剥がれ等により成膜途中にソースが不純物で汚染されたとしても、これによる形成膜の品位劣化を未然に防止でき安定した成膜が可能となる等の点で好ましい。

**【0005】** とくに、レーザアブレーション法は、レーザ光でソース（ターゲット）の結合を非熱的に切り飛散

させるもので、ターゲットの組成がそのまま形成膜に反映され易い一方で、ターゲットをCVD法で作った場合には炭素等が形成膜に混入するおそれが多い。また、イオンでターゲットを叩くスパッタ法では、形成膜の成分がターゲットとされることも多い。さらに、電子ビームによる真空蒸着法においても、るつぼの組成金属と被膜金属との融点が近い場合などでは、るつぼからの汚染も皆無とはいえない。

**【0006】** 本発明は、このような実情に鑑みてなされ、ターゲット等の飛散粒子発生源の構成材をエネルギー一ビームの印加により飛散させて被着体に膜を形成する際、その成膜中に膜構成元素の高純度化及び膜質の安定化が図れる成膜方法を提供することを目的とする。

**【0007】**

**【課題を解決するための手段】** 上述した従来技術の問題点を解決し、上述した目的を達成するために、本発明の成膜方法では、被着体と所定の距離をおいて配置した飛散粒子発生源に対し、エネルギー一ビームを印加する工程と、飛散粒子発生源から飛散する粒子のうち、所定範囲内の飛散速度を有する粒子を、被着体側に選択的に通過させる速度選択工程と、この速度選択工程を経た粒子を、被着体に付着させる成膜工程とを有し、速度選択工程では、粒子が選択的に通過できる前記飛散速度の所定範囲を、成膜工程で成膜したい元素の飛散速度を中心に設定することを特徴とする。

**【0008】** 本成膜方法では、ある速度範囲内の粒子を選択的に通過させ、その速度範囲が、成膜元素の飛散速度を中心に設定されることから、ソースに予め含有する微量不純物の被着体側への飛来を阻止し、ソースよりも高品位な膜形成ができる。また、例えばチャンバー内壁の膜はがれ等によりソースが汚染された場合であっても、その汚染物質の形成膜への混入が防止でき、その膜質の安定化を図ることが可能となる。

**【0009】** この粒子の速度選択では、構成元素の質量に応じて飛散粒子の速度に明確な違いがでれば、あとは一般的な速度選択手法が利用できる。たとえば、ある速度範囲の粒子のみ透過させ、その他は機械的に捕捉する速度フィルタを利用する方法がある。また、高速又は低速側の一方側のみカットする速度フィルタを利用してもよい。なお、粒子がイオン化されている場合にあっては電気的な方法も利用可能である。

**【0010】** 本発明は、種々の物理的成膜法のうち、特にレーザアブレーション法に好適である。この方法は、真空蒸着法やスパッタ法にくらべ、飛散粒子の速度分布の相違が、その構成元素ごとに明確に現れ易いからである。すなわち、レーザアブレーション法は、真空蒸着法と異なり、エネルギー一ビームとしてレーザ光を用い粒子の飛散を非熱的に行うといった面が強い。また、スパッタ法に比べると、真空度が高く原子の平均自由行程が長い。したがって、レーザアブレーション法は、真空蒸着

法やスパッタ法等の他の成膜法よりも飛散粒子の速度分布が、その構成元素ごとにばらつき易い。

【0011】なかでもエキシマレーザについては、その飛散粒子の速度分布が大きくばらつくので、速度選択が行いやすい。このレーザは紫外領域の光を発し、赤外領域のYAGレーザ等の他のレーザに比べると、熱的な作用が殆どなく光で結合を単原子ごとに切り離すことができるからである。

#### 【0012】

【本発明の実施の形態】以下、本発明に係る成膜方法を、図面にもとづいて詳細に説明する。上記したように、本発明は、ターゲット等の飛散粒子発生源（ソース）の構成材を飛散させ被着体上に成膜する際、その飛散途中で形成膜の膜構成元素の純度を、ソース側よりも上げるものであり、電子ビームによる真空蒸着法、スパッタ法、レーザアブレーション法等に代表されるエネルギービーム印加型の物理的成膜法の殆ど全てに適用され得る。

【0013】この純度向上は、膜構成元素と他の不純物元素との質量差を利用して行うことができる。たとえば、これら元素がイオン化されている場合では、この質量差は磁場通過後に各元素の偏向量として現れるので、スリット等で所望の元素のみ選択的に通過させる。

【0014】また、イオン化されていない場合には、速度フィルタを用いることができる。速度フィルタは、所定の速度範囲の膜構成元素を通過させ、他をカットするものが好ましい。しかし、含有不純物や汚染物質が既知で、その飛散速度が膜構成元素より一方側に偏っている場合にあっては、高速又は低速側の一方のみカットする速度フィルタを用いることもできる。これら速度フィルタを用いる方法は、装置が大がかりにならない点で好ましいが、ソース構成材の飛散後、各元素毎に速度分布の相違が明確な場合にのみ有効な方法である。

【0015】この意味では、レーザアブレーション等のビームをターゲットに当てて飛ばす物理的成膜法と速度フィルタとの組み合わせが最も好ましい。なぜなら、レーザアブレーションでは、波長の短いレーザ光をターゲットに当てて成膜原子の結合を非熱的に切りプラズマとなつた粒子を飛ばすが、この際、飛散粒子の速度分布が各元素毎に明確に分かれ、このため速度フィルタによる膜構成元素の選択が容易だからである。レーザビームの種類に限定はないが、前述したように、紫外領域の光を発し単原子毎に非熱的なアブレーションが可能なエキシマレーザ光が好ましい。また、ビームの当て方は、連続的であるとパルス状であるとを問わない。

【0016】以下、より具体的な実施形態として、パルス状のエキシマレーザビームを照射して行うレーザアブレーション法で膜構成元素の選択しながら行う成膜方法について説明する。まず、この成膜方法に用いる装置について述べる。図1に示すように、このレーザアブレー

ション装置2には、不図示の真空排気装置により高真空中に保持された真空チャンバー4を具備する。

【0017】真空チャンバー4内には、所定の薄膜を形成しようとする被着体、例えば図示のような基板6が治具6aに装着されている。これにより、基板6は下方に被着面を向けて、自転或いは自公転可能に保持されている。被着体としては、このような一方面のみに成膜する構成でなくとも、被着面を複数有する多面体を含む立体であってもよく、この場合の被着体は3次元的な回転が可能に保持させてよい。

【0018】一方、このような被着体（基板6）に対して所定距離をおいた真空チャンバー4内の下方側には、飛散粒子発生源としてターゲット8が設けてある。また、このターゲット8にエネルギービームを印加するために、真空チャンバー4の外部には、覗き窓4a側から順にエキシマレーザビームを絞ってターゲット8上に焦点を合わせるためのレンズ10と、パルスレーザ照射装置12とが配設されている。

【0019】ターゲット8から所定距離lだけ離れた基板6との間隔内には、エキシマレーザビーム照射によりターゲット8表面で発生し基板6に向けて飛散する飛散粒子（ここでは、飛散原子）のうち、所定範囲の速度を有する膜構成元素（ここでは、膜構成原子そのもの）のみを選択的に通過させ、それ以外の高速或いは低速な原子を通過させない機械式チョッパとして、回転盤14が設けてある。この回転盤14は、半径rの薄板状の円盤であり、所定原子のみを選択的に通過させるためのスリット14a（スリット幅：d）が表裏面を貫通して設けてある。スリット14aの個数に限定ではなく、この図示例では回転軸を挟んで2箇所に設けてある。

【0020】特に図示しないが、回転盤14は駆動系により軸回転可能に保持しており、更にレーザ照射系はチャンバー4外部に設けた制御系により回転盤14のスリット14a位置と同期してレーザ照射されるよう構成してある。この照射タイミング制御により、パルスレーザ照射装置12によりエキシマレーザ光が照射され、ターゲット8から飛散した所定速度の膜構成原子が、回転盤14のスリット14aを介して上方の基板6側に抜けるよう回転盤14との同期がとられる。

【0021】この各スリット14aの位置を検出することで回転盤14との同期を正確にとるために、本実施形態ではLED16とフォトダイオード18とを、両者間に回転盤14のスリット14a部が通過可能な位置に近設させている。その他、回転盤14とターゲット8との間には、回転盤14の径方向に所定幅wで開口したプリスリット20が設けてあり、これにより原子群の飛来幅が予め規制されている。また、基板6の更に上方側には、四重極質量分析計22が配設されている。

【0022】ところで、ターゲット8は、主構成元素の他に予め微量の不純物を含有していることが多く、ま

た、装置内汚染があるとかなりの割合で不純物を含んでいる場合もある。上記構成のレーザアブレーション装置2を用い基板6上に形成膜を成膜すれば、これらターゲット8の不純物を成膜経路から除去でき、形成膜の純度をターゲット8よりも高めることが可能となる。

【0023】すなわち、まず、この図示例のように、エキシマレーザ光をパルス状に照射すると、ターゲット8の主構成元素の結合が非熱的に切り離され上方に向かって原子毎に飛散する。その際、各原子とも同じような量のエネルギーを受けとるが、原子の種類に応じて質量が異なるため飛散速度に差を生じる。形成膜の膜構成原子のみスリット14aを通過可能に回転盤14の回転制御がなされているので、これよりも速い或いは遅い他の不純物原子はスリット14aを抜けることができず、回転盤14の裏面に付着し飛散経路から排除される。従って、スリット14aを通過した原子で形成される基板6上の形成膜の純度は、ターゲット8よりも高いものとなる。

#### 【0024】

【実施例】以下、さらに具体的に、本発明の実施例について説明する。本実施例では、上記実施形態における図1のレーザアブレーション装置2を用い、回転盤14による形成膜の純度向上の効果を調べるために、具体的な四重極質量分析計22の検出結果及び形成膜の組成分析結果を例示する。

【0025】ここで使用したレーザアブレーション装置2の諸元は、回転盤半径： $r = 200\text{ mm}$ 、スリット幅： $d = 1\text{ mm}$ 、スリット数： $n = 4$ 、プリスリット幅： $w = 1\text{ mm}$ 、ターゲットと回転盤との距離： $l = 30\text{ mm}$ 、回転盤角速度： $\omega = 1872\text{ rad/sec}$  ( $f = 300\text{ Hz}$ ) であった。また、ターゲット8としては、CVD法で形成したAu(質量： $3.27 \times 10^{-25}\text{ kg}$ )を、その照射光にはパルス状のKrFエキシマレーザ光(波長= $248\text{ nm}$ 、パルス幅= $14\text{ nsec}$ )をそれぞれ用い、このエキシマレーザ光をターゲット8上にレンズ10で絞って間欠的に照射した。

【0026】図2は、回転盤14で飛散速度を規制する前の、ターゲット8から放出される飛散原子の飛散速度分布図である。この速度分布の測定は、ターゲット8の上方約1m離れた位置に据えた四重極質量分析計22を用いて行った。縦軸は、レーザ光照射によりプラズマ化されたAuイオン及び他の不純物イオンが四重極質量分析計22に達することで検出されたイオン電流値を示し、横軸は、これらイオンが四重極子質量分析計22に到達するまでの時間、すなわち飛散速度を示す。

【0027】図から判るように、エキシマレーザ光によりアブレーションで切り離された膜構成原子(Au)及び不純物原子(C, Zn)は各原子ごとの到達時間(飛来速度)に明確な分布を示した。

【0028】つぎに、上記諸元の回転盤14を挿入して

成膜した被着体(基板6)とターゲット8の組成比の比較を表1に示す。

【表1】

	Au	Zn	C	単位: Wt/%
ターゲット	88	2	10	
基板	99.7	0.2	0.1	

【0029】この表中、基板6の組成比は、上記諸元で回転盤14を回転させ、ターゲット8と対向位置に設けたフォトカプラ16, 18でスリット14aを検出してから、 $6.8 \cdot 4\text{ msec}$ 後にパルスレーザ光をターゲット8に照射することにより基板6上に成膜された形成膜の膜組成比を示している。この場合、スリット14aを通過できる原子の速度範囲は、およそ $3.1 \times 10^5 \sim 6.9 \times 10^5\text{ cm/sec}$ (計算値)となり、これは図2の到達時間換算でいうと、 $149 \sim 332\mu sec$ の範囲に検出されている原子がスリット14aを通過したことを意味している。

【0030】この表から、亜鉛(Zn)で1桁、炭素(C)では2桁程度に不純物の膜混入が低減され、本発明による純度向上の効果が確認できた。

#### 【0031】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明に係る成膜方法によれば、ターゲット等の飛散粒子発生源の構成材をエネルギービームの印加により飛散させて被着体に膜を形成する際、その成膜中に膜構成元素の高純度化及び膜質の安定化を図ることが可能となった。

#### 【図面の簡単な説明】

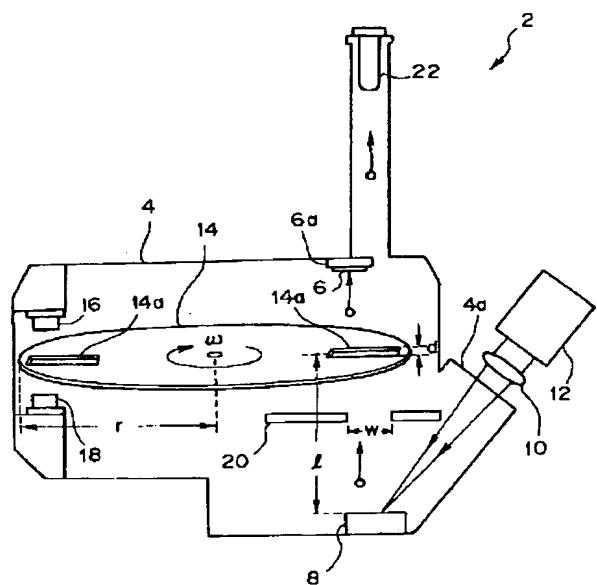
【図1】本発明の実施形態に係る成膜装置の要部を示す概略構成図である。

【図2】本発明の実施例において速度選択を行なうことなくAuターゲットをアブレーションした際の飛散原子の速度分布図である。

#### 【符号の説明】

- 2…レーザアブレーション装置、
- 4…真空チャンバ、
- 4a…覗き窓、
- 6…基板(被着体)、
- 6a…治具、
- 8…ターゲット(飛散粒子発生源)、
- 10…レンズ、
- 12…パルスレーザ照射装置、
- 14…回転盤、
- 14a…スリット、
- 16…LED、
- 18…フォトダイオード、
- 20…プリスリット、
- 22…四重極質量分析計。

【図 1】



【図 2】

